環境省

平成 26 年度環境技術実証事業 VOC等簡易測定技術分野

実証試験結果報告書 ≪詳細版≫

平成 27 年 3 月

実証機関 : 公益社団法人 日本環境技術協会

技 術 : VOC等簡易測定技術

: エフアイエス株式会社 実証申請者

: センサガスクロマトグラフ SGVA-P2 製品名•型番

実証試験実施場所 : 横浜市環境科学研究所

実証番号 : 100-1401



http://www.env.go.jp/policy/etv/



一 目次 一

至仲伽	t安	1
1. 実	ミ証対象技術の概要	1
2. 実	ミ証試験の概要	5
3. 実	ミ証試験結果	6
本編…		12
1. 実	ミ証試験の概要と目的	12
2. 実	三証試験参加組織と実証試験参加者の責任分掌	13
3. 実	ミ証対象技術(機器等)の概要	14
3. 1	機器の特徴	14
3. 2	測定原理	14
3. 3	VOC 定量方法	15
3. 4	データ解析方法	16
3. 5	半導体ガスセンサ	16
3.6	製品データ	17
3. 7	性能データ	18
4. 実	ミ証試験場所の概要	20
4. 1	実証試験場所の名称等	20
4. 2	実証試験設備	20
5.実	証試験の内容	21
5. 1	試験期間	21
5. 2	実証対象試験機の台数等	21
5.3	実証項目	22
5.4	実証試験実施方法	23
5. 5	現場における実ガス測定	29
6. 実	『証試験結果と考察	30
6. 1	繰返し性試験	31
6. 2	直線性試験	33
6.3	干涉影響試験	36
6. 4	你答時間試験	42

VOC 等簡易測定技術分野 SGVA-P2 (センサガスクロマトグラフ) エフアイエス株式会社



	*	46
1. 用語	·の定義(JIS)	46
2. 実証	試験要領で使用している用語	47
〇 資	料編	49
1. 実証	試験場所及び装置写真	49
2. テク	ニカル資料	52
2. 1	測定画面	52
2. 1 2. 2	測定画面	
		52
2. 2	繰返し性試験のクロマトグラム	52 53
2. 2 2. 3 2. 4	繰返し性試験のクロマトグラム 直線性試験のクロマトグラム	52 53 54
2. 2 2. 3 2. 4	繰返し性試験のクロマトグラム 直線性試験のクロマトグラム VOC ガスと保持時間	52 53 54 55



全体概要

実証対象技術/ 環境技術開発者	センサガスクロマトグラフ SGVA-P2 エフアイエス株式会社	
実証機関	公益社団法人日本環境技術協会	
実証試験期間	平成 26 年 12 月 8 日 (月) ~12 月 19 日 (金)	
本技術の目的	VOC 排出削減の自主的取組みに利用できる「室内環境 VOC」用の簡易測定	

1. 実証対象技術の概要

(本章の情報は、環境技術開発者が自らの責任において申請した内容及びその情報を参考に整理した ものであり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。)

1.1 機器の特徴

検出器に半導体ガスセンサ(金属酸化物半導体式)を用いた、ガスクロマトグラフで、室内環境の揮発性有機化合物(以下:VOC)測定をターゲットとした高感度測定機である。測定器は芳香族炭化水素に対しての選択性と ppb レベルが計測可能な高感度性を有し、サンプルを濃縮することなく室内環境レベルの VOC 濃度の計測が可能である。ガスクロマトグラフのキャリアガスには高純度ボンベエアを使用することににより、測定精度の向上を図るとともに、全体を小型、軽量化した分析装置となっている。そのため、現場でのオンサイト測定も可能である。また、簡単な操作、日常での部品交換が不要なことなど、操作が容易で保守性に優れている。

試料採取方法としては、シリンジによる手動注入方式(自動測定開始機能)あるいは、連続自動測 定方式の仕様がある。実証試験は手動注入方式にて実施した。

1	റ	仕様の概要
- 1	. /.	1 1517 U J 1617 25 -

表 1-1 装置の概要

1.2 仕様の概要	表1-1 装置の概要
項目	記 入 欄
企業名	エフアイエス株式会社 URL <u>http://www.fisinc.co.jp</u>
住 所	〒664-0891 兵庫県伊丹市北園 3 - 3 6 - 3
担当者所属・氏名	営業開発2部 水落 聡士
連絡先 TEL/FAX	TEL: 072 (780) 1800 FAX: 072 (785) 0073
技術・製品の名称・型番	センサガスクロマトグラフ SGVA-P2
測定対象物質	トルエン、 m -キシレン、 σ キシレン、エチルベンゼン、スチレン
測定濃度範囲	5~1000 ppb
測定原理	半導体ガスセンサを使用したガスクロマトグラフィー
重量(kg)	約 6.5 kg
価格 (円)	170万円(定価)
外形寸法	W 260 × D 435 × H 135 mm
電源	AC100 V 50/60 Hz 約 40 VA
概観	Street as in the contract of t



1.3 測定原理

センサガスクロマトグラフSGVA-P2 は、 半導体ガスセンサを検出器に用いたガスクロマトグラフ方式のVOC測定器です。ガスクロマトグラフィーにより多くのガスの混合物からトルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレンを分離し、VOCに高感度な半導体ガスセンサによって検出・定量します。

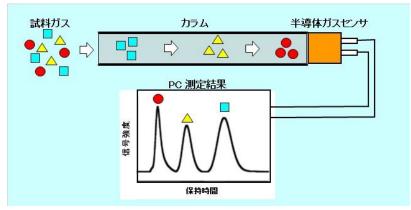


図1-1 測定原理

1.4 VOC 定量方法

図 1-2 にVOC 5 ppbから1000 ppbの標準ガスを測定した場合のガスクロマトグラムを示します。 図 1-3 はガスクロマトグラムのピーク高さ(信号強度)と標準ガス濃度の関係です。

半導体ガスセンサの特性上、濃度の対数と信号強度の対数が比例関係を示します。この関係式を用いて、 ガスの濃度を算出します。

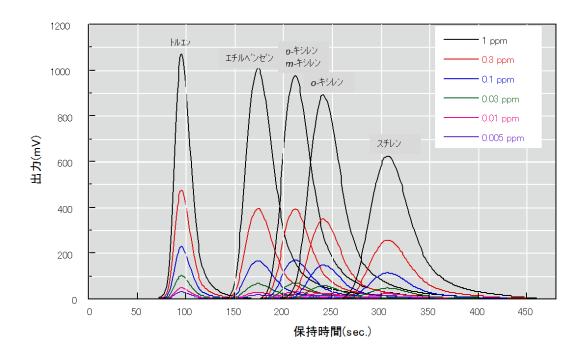


図1-2 VOC標準ガスクロマトグラム

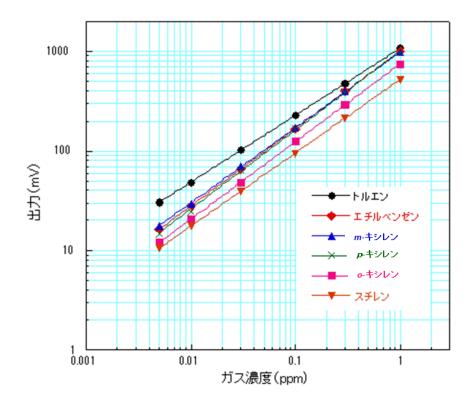


図1-3 標準ガス濃度と信号強度の関係

1.5 データ解析方法

測定結果の解析には専用のデータ解析ソフト「SGC Analyzing Software」を使用しています。

- ◎一般的なガスクロマトグラムでは、各ピークのピーク面積を用いて定量を行いますが、SGCではピーク 高さを用いて定量を行っています。ピーク高さで濃度を算出することにより、保持時間の近い干渉ガスの 影響及びノイズの影響を小さくしています。測定精度、再現性は面積計算の場合と同等です。
- ◎測定したガスクロマトグラムのベースラインを補正することにより、ピーク高さを正確に測定します。 ベースラインが多少傾いていても測定精度に問題はありません。
- ◎図1-4のように、二つのピークに重なりが生じる場合、先にでるピーク高さが後にでるピーク高さに影響します。このような場合には予め指定した干渉ガスに対して、図1-4のように波形分離を行い、濃度精度に干渉ガスの影響がでないようにすることができます。

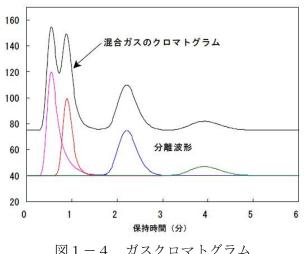
1.6 半導体ガスセンサ

センサガスクロマトグラフでは検知器として、半導体ガスセンサSBシリーズを使用しています。半導体ガスセンサは酸化錫などの金属酸化物半導体を感ガス材料とし、その表面にガスが吸着した場合に電気抵抗が変化することを利用してガスを検出します。



SBシリーズガスセンサは、非常に小型で消費電力が小さく、また高感度、高速応答というガスクロマ トグラフの検出器に適した特徴を持っています。

特にガスに対する感度は通常のガスクロマトグラフの検出器と比べて格段に高く、半導体ガスセンサを 検出器に用いることにより、少ない試料での高感度測定が可能になりました。



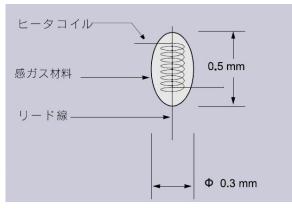


図1-4 ガスクロマトグラム

図1-5 センサ構造

1.7 設置条件及びコスト

1.7.1 設置条件

装置の設置条件について、表1-2に示す。

表1-2 装置の設置条件

電源	AC100 V	50/60Hz
使用環境	温度	10~30 °C
	相対湿度	80 %以下(結露なきこと)、清浄大気中
保存環境	温度	−20~60 °C
	相対湿度	20~90% (結露なきこと)、清浄大気中

※清浄空気中 水・油・薬品・湯気等がかからない場所で、ゴミ、ほこり等が多くない場所。

1.7.2 コスト

装置の運用に関わるコストを表1-3に示す。

表1-3 装置使用に関わるコスト

設置コスト	装置本体価格+制御用パーソナルコンピュータ代		
維持管理コスト	交換部品は試料注入口のゴム栓のみ。製品購入時に 5 個付属		
	しており、200回注入により交換。		
運転コスト	電源費(本体 40 VA)及びキャリアガス(高純度空気 47 L		
	サイズで約2万円)		



2. 実証試験の概要

○ 試験期間

実証試験は平成 26 年 12 月 8 日 (月) \sim 12 月 19 日 (金) の期間に実施した。また、実証試験に関しては「平成 26 年度 環境技術実証事業 実施要領」(平成 26 年 4 月 1 日)及び「VOC 等簡易測定技術 実証試験要領(第 6 版)」(平成 26 年 7 月 18 日)に従い実施した。

○ 実証対象試験機の台数等

試験に供する実証製品の台数は1台とした。

〇 同一型式

対象製品なし

○ 実証項目

繰返し性、直線性、干渉影響試験、応答時間、再現性(ドリフト)等について実証した。

○ 実証試験実施場所

横浜市環境科学研究所 標準ガス試験室



3. 実証試験結果

各試験方法は、本編 5.4 実証試験実施方法を参照。試験結果については、実証試験における基準値からの偏差を中心に記載し、結果については、申請メーカの装置仕様との比較を判断基準として記載した。偏差については、各試験において計算方法を示した。

3.1 繰返し性試験

繰返し性試験は、ゼロガス(精製空気)、校正用ガス(トルエン、エチルベンゼン、mキシレン、 σ キシレン、スチレン)及びトルエンについてそれぞれ実施した。また、本装置は測定対象が室内環境のVOC計測のため、酸素や塩素を含有したVOCガスに対する試験は実施しなかった。繰返し性試験結果としては、ゼロガス及び、校正用ガス及びトルエンともに、良好な結果であった。

実証製品	ガス種	結果まとめ
	ゼロガス	 ○ゼロガス 精製空気 ○試験結果 偏差は、トルエン:-0.1~0.1%、エチルベンゼン:-0.1~0.1%、m-キシレン:0.0~0.1%、σキシレン:-0.1~0.1%、スチレン:-0.1~0.1%であった。各成分とも、偏差は±0.1%と小さく安定した結果が得られた。
SGVA-P2	校正用ガス	 ○スパン校正ガス トルエン、エチルベンゼン、mキシレン、σキシレン、スチレン(各 997 ppb) ○試験結果 偏差は、トルエン:-1.8~3.0%、エチルベンゼン:-2.8~3.8%、mキシレン:-2.2~3.2%、σキシレン:-2.3~2.4%、スチレン:-3.1~3.1%であった。各成分とも、偏差も小さくまた成分による偏差も同等レベルで、安定した結果が得られた。

表3-1 繰返し性試験結果 (VOC 5成分)

表3-2 繰返し性試験(トルエン)

実証製品	ガス種	結果まとめ
	ゼロガス	○ゼロガス 精製空気○試験結果偏差は、トルエン:-0.1~0.0%。エチルベンゼン、m-キシレン、のキシレン、スチレンは偏差計算対象外。
SGVA-P2	トルエン	 ○スパン校正ガストルエン (983 ppb) ○試験結果 偏差は、トルエン:-0.9~0.7%、エチルベンゼン、m-キシレン、 σキシレン、スチレンに関しては、トルエンの影響を受けていないことが確認でき、安定した結果が得られた。



3.2 直線性試験

直線性試験は、校正用ガス及びトルエンともに、近似直線の R^2 値は 0.999 以上であり、偏差も約 2%以内であり、良好な相関性が確認できた。

表3-3 直線性試験(VOC 5成分)

実証製品	ガス種	結果まとめ
SGVA-P2	校正用ガス	偏差は、トルエン: 0.1~0.7%、エチルベンゼン:0.4~2.0% m-キシレン:0.1~1.6%、 σキシレンン:-0.1~1.3%、 スチレン:0.4~2.3%であった。各成分とも、偏差も小さくまた、 成分による偏差も同等レベルで、良好な直線性が確認できた。

表3-4 直線性試験(トルエン)

実証製品	ガス種	結果まとめ
SGVA-P2	トルエン	偏差は、トルエン: 0.0~1.0 であった。また、他の測定成分には 影響は認められず、良好な直線性が確認できた。

<校正用ガス>

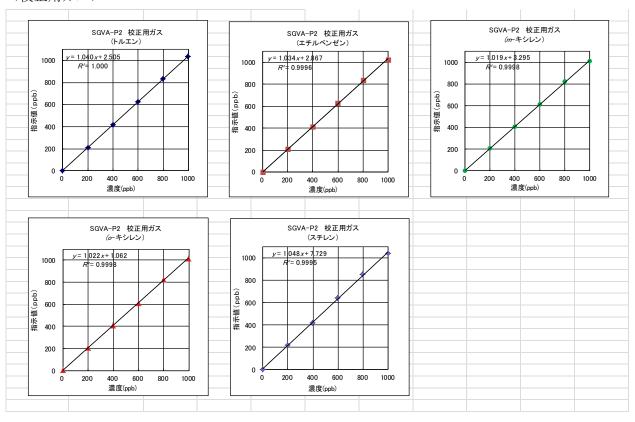


図3-1 直線性試験結果(VOC 5成分)



<トルエン>

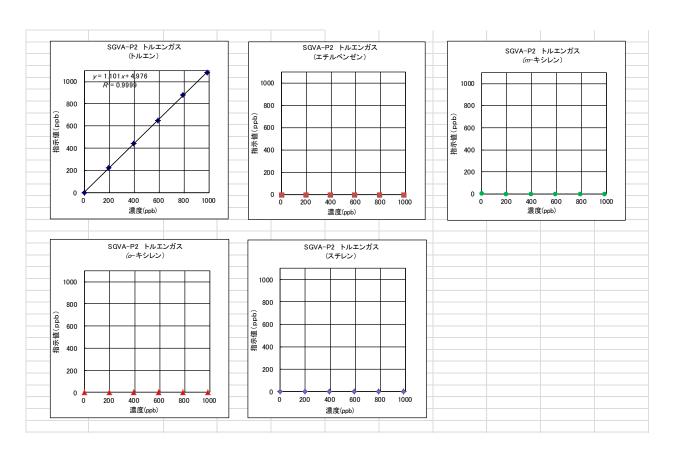


図3-2 直線性試験結果(トルエン)



3.3 干渉影響試験

ゼロ点における、酸素の干渉影響は 0.2%(2 ppb)以下、二酸化炭素の干渉影響は 0.3%(3 ppb)以下、水分の干渉影響は 0.6%(6 ppb) 以下であり、影響は見られなかった。また、スパン点においては、酸素の干渉影響は 0.1%(1 ppb)以下、二酸化炭素の干渉影響は 0.2%(2 ppb)以下、水分の干渉影響は 0.6%(6 ppb)以下であり、スパン点においても干渉影響は見られず、良好な結果であった。

表 3 - 5	干渉影響試験結果まとめ	(酸素影響)
100		

実証製品		結果まとめ (酸素干渉影響)
	ゼロ点	酸素濃度 21vol %の測定値(ゼロ点)を基準とし、酸素濃度を 15 vol% 及び 10 vol%に変動させた場合の最大偏差は、トルエン:1.2 ppb、エチルベンゼン:0.0 ppb、 <i>m</i> キシレン: 0.1 ppb、 <i>o</i> キシレン:-0.5 ppb、スチレン:-1.0 ppb であった。ゼロ点における酸素干渉影響としては、良好な結果であった。
SGVA-P2	スパン点	酸素濃度 $21 \text{ vol}\%$ の測定値を 100 (各スパンガス濃度 800 ppb)とした場合の酸素濃度 $15 \text{ vol}\%$ 及び $10 \text{ vol}\%$ における最大偏差は、トルエン: -0.4% 、エチルベンゼン: -1.3% 、 m +シレン: -1.4% σ +シレン: -1.1% 、スチレン: -1.2% であった。スパン点における干渉影響としては、良好な結果であった。

表3-6 干渉影響試験結果まとめ (二酸化炭素影響)

実証製品		結果まとめ(二酸化炭素影響)		
	ゼロ点	二酸化炭素添加なしの精製空気の測定値(ゼロ点)を基準とし、二酸化炭素濃度を 2000 ppm、1500 ppm、1000 ppm、500 ppm に変動させた場合の最大偏差は、トルエン: 0.9 ppb、エチルベンゼン: 1.8 ppb、 m -キシレン: 1.0 ppb、 σ +シレン: 1.3 ppb、スチレン: 2.2 ppb であった。ゼロ点における二酸化炭素影響としては、良好な結果であった。		
SGVA-P2	スパン点	二酸化炭素添加なしの精製空気の測定値を 100 (各スパンガス濃度 800 ppb)とした場合に、二酸化炭素濃度を 2000 ppm、 1500 ppm、 1000 ppm、 500 ppm に変動させた場合の最大偏差は、トルエン: -0.5 %、エチルベンゼン: -1.0 %、 m キシレン: 0.7 %、 σ キシレン: 0.7 %、スチレン: -1.0 %であった。スパン点における二酸化炭素干渉影響としては良好な結果であった。		

表3-7 干渉影響試験結果まとめ(水分影響)

実証製品		結果まとめ(水分干渉影響)
	ゼロ点	水分濃度(相対湿度 8%)の測定値を基準とした場合の相対湿度 30 %、60 %、80 %における最大偏差は、トルエン:-0.3 ppb、エチルベンゼン:0.0 ppb、m-キシレン:-0.4 ppb、のキシレン:-0.4 ppb、スチレン:-1.2 ppb であった。ゼロ点における二酸化炭素影響としては、良好な結果であった。
SGVA-P2	スパン点	水分濃度(相対湿度 8%)の測定値を 100(各スパンガス濃度 800 ppb) とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における最大偏差は、 トルエン: 2.5%、エチルベンゼン:3.4%、mキシレン: 4.2%、 のキシレン:3.9%、スチレン:5.4%であった。スパン点における水分干渉影響としては、良好な結果であった。



3.4 応答時間試験

90%応答時間は、各試験用ガスの繰返し性試験時に実施した。試験装置は、1回の計測インターバルは8分に設定されていた。また、連続計測を実施する場合には、測定終後1分以内で次の計測が可能であった。

表3-8 応答時間試験結果まとめ

実証製品	結果まとめ	
SGVA-P2	測定時間8分	

3.5 再現性 (ドリフト) 試験

再現性試験は実証試験開始時に校正を行い、その後装置の校正は実施せず、実証試験終了時に再度、 開始時と同条件にてスパンガスを導入し、その偏差を確認した。

表3-9 再現性 (ドリフト) 試験結果まとめ

実証製品	結果まとめ
SGVA-P2	試験期間中の 11 日間(12 月 9 日~ 12 月 19 日)におけるスパン点感度変化は、トルエン: -1.4 %、エチルベンゼン: 3.4 %、 m -キシレン: 3.6 %、 σ +シレン: 3.5 %、スチレン: 4.7 %であった。



4. 実証試験結果まとめ

表4 実証試験結果まとめ

視点		SGVA-P2 結果まとめ		
信賴性	繰返し性試験、直線性試験、干渉影響試験のいずれの試験においても、測定成分毎のばらつきはなく、いずれの試験においても良好な性能を有していた。 干渉成分の影響については、酸素、二酸化炭素、水分ともに、ゼロ点における影響は見られなかった。また、スパン点においても酸素、二酸化炭素の影響は2%以下であり、水分干渉影響も5%以下と小さかった。再現性(ドリフト)も2週間での変動幅は5%以下であり、安定していた。 測定毎に表示されるクロマトグラムのベースラインも安定しており、測定精度及び安定性に優れた装置である。 室内環境レベルの濃度測定が対象であるため、ガスクロマトグラフのキャリアガスには高純度空気を使用していることが、精度向上に貢献していると思われる。			
実用性	は高純度空気を使用していることが、精度向上に貢献していると思われる。 実証試験では、トルエン、エチルベンゼン、m・キシレン、のキシレン、スチレンの 5 成分を測定対象とした装置の実証試験を実施した。 実証試験を実施した装置はシリンジによる手動注入の方式であり、1回の測定が 8 分で完了する。測定対象成分及びガスクロマトグラフィーであることを考慮すると、非常に早い応答速度を有しており、作業効率の向上や、連続測定 (オプション) においては、測定周期の短縮化が実現できる。装置の制御や濃度演算は全てパソコンからコントロールする。AC 100V の供給が可能な場所であれば、装置は小型・軽量のため現場でのオンサイト測定にも使用が可能。 測定中はパソコンの画面にクロマトグラムがリアルタイムで表示されるため、計測の状況が見えてわかりやすい。 データはエクセルに CSV 形式で出力が可能で、パソコン上で取得済みデータのガスクロマトグラムの重ねがきや、検量線の表示などが出来るため、使用しやすい。 操作手順は一度使用してからは、簡単かつ容易である。取扱説明書(操作マニュアル)は 40 頁あり、わかりやすく記載されている。また、別刷の Technical Information もあり、原理や測定精度向上のための注意点などが記載されている。			
簡便性	測定は、シリンジを使用して注入する方式が標準であるが、装置にシリンジで試料の打ち込みを行うと、測定は自動で開始し、測定終了後には、パソコン上に濃度表示がされ、約1分後にスタンバイ状態となり、次の測定が可能となる。操作は非常に簡易であった。 また、装置の校正は、通常の測定画面(状態)から対話形式で簡易に実施することができるため、測定対象の濃度での校正が可能である。			
装置仕様	測定成分 測定原理 測定レンジ 価格 重量・電源 外形寸法 暖機時間	VOC 5 成分: トルエン、エチルベンゼン、mーキシレン、 のキシレン、スチレン 半導体ガスセンサを使用したガスクロマトグラフィー 各成分 5~1000 ppb 170 万円 (定価) 重量:約6.5 kg 電源: AC100 V 約40 VA 外形寸法: W260×D435×H135 mm 暖機時間:5~60 分		



本編

1. 実証試験の概要と目的

環境技術実証事業は、既に適用可能な段階にありながら、環境保全効果等についての客観的な評価が行われていないために普及が進んでいない先進的な環境技術について、その環境保全効果等を第三者が客観的に実証することにより、環境技術実証の手法・体制の確立を図るとともに、環境技術の普及を促進し、環境保全と環境産業の発展を促進することを目的とする。

VOC 簡易測定技術分野については、平成 21 年度より実証を開始し、平成 23 年度からは手数料徴収体制によって実施しており、平成 24 年度から「VOC 等簡易測定技術分野(「等」を追記)」に名称変更するとともに、分野(対象とする物質、対象とする事業所又は測定対象場所、対象とする濃度範囲等)を拡張した。

例:「排ガス中の TVOC」「室内環境 VOC」「におい」等

平成 26 年度は、VOC 等簡易測定技術分野のうち「室内環境 VOC」、「作業環境 VOC」について実証試験対象技術を募集した。

本実証試験は、VOC 等簡易測定技術実証試験要領において対象となる機器について、以下に示す 内容等を客観的に実証するものであり、実証申請者から提出された実証対象製品について、以下の視 点から実証を行い、VOC 等削減の自主的取組における利活用の参考となる情報提供を行うものであ る。

- 製品性能の信頼性
- ・ 測定現場での実用性
- 製品操作等の簡便性

表1 実証試験の視点

視点	内容
信頼性	各実証対象技術の用途において、求められる精度で信頼性ある測定が可能かどうか。
実用性	製品仕様や測定性能等が、測定現場での利用に適しているかどうか。
簡便性	製品仕様や操作手順等が、簡単かつ容易かどうか。



2. 実証試験参加組織と実証試験参加者の責任分掌

実証試験に参加する組織は、図2に示すとおりである。また、実証試験参加者の責任分掌は表2に 示すとおりである。

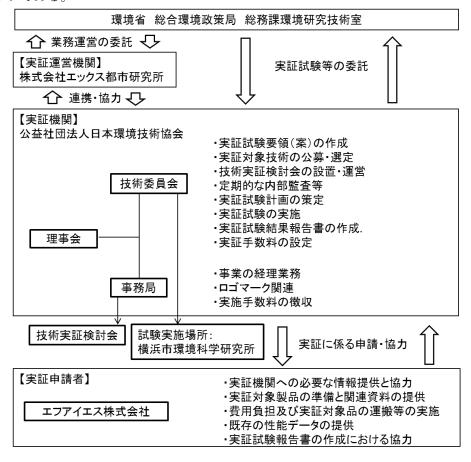


図2 実証試験参加組織

表 2 実証試験参加者の責任分掌

区分	実証試験参加機関	責任分掌	参加者名	
		実証試験の運営管理	藤原 雅彦(責任者)	
		実証試験対象技術の公募・審査	平野 耕一郎	
		技術実証検討会の設置・運営	吉成 晴彦	
全 ≠=定+66月月	公益社団法人日本環境技術協会	実証試験計画の策定	加賀 健一郎	
実証機関		実証試験の実施・結果報告書の作成	水野 裕介	
		品質管理システムの構築、実施、維持	取仕 少五	
		データの検証	賢持 省吾 角 心吾	
		実証試験の監査) 用 心音	
環境技術	エフアイエス株式会社	実証対象機器の準備	花田 真理子	
垛塊投削	エノノイエス休式芸社	実証対象機器の運転や測定等の補助	(開発戦略室)	



3. 実証対象技術(機器等)の概要

本章の情報は、環境技術開発者が自らの責任において申請した内容及びその情報を参考に整理した ものであり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。

3.1 機器の特徴

検出器に半導体ガスセンサ(金属酸化物半導体式)を用いた、ガスクロマトグラフで、室内環境の揮発性有機化合物(以下:VOC)測定をターゲットとした高感度測定機である。測定器は芳香族炭化水素に対しての選択性と ppb レベルが計測可能な高感度性を有し、サンプルを濃縮することなく室内環境レベルの VOC 濃度の計測が可能である。ガスクロマトグラフのキャリアガスには高純度ボンベエアを使用することににより、測定精度の向上を図るとともに、全体を小型、軽量化した分析装置となっている。そのため、現場でのオンサイト測定も可能である。また、簡単な操作、日常での部品交換が不要なことなど、操作が容易で保守性に優れている。

試料採取方法としては、シリンジによる手動注入方式(自動測定開始機能)あるいは、連続自動測 定方式の仕様がある。実証試験は手動注入方式にて実施した。

○特徴・長所・セールスポイント

- ・トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレンを 5~1000 ppb の濃度域で高感度に定量することができる。
- ・シリンジで試料ガスを注入すると自動的に測定を開始し、8分で測定を完了し、測定終了後約1分で次の測定が可能なため、1サイクル約10分での計測が可能。
- ・連続自動注入装置付き仕様もオプションで準備可能。
- ・キャリアガスに高純度エアーボンベを使用しており、大気中の微量な VOC を定量できる。
- ・小型、軽量で、持ち運び可能。

3.2 測定原理

センサガスクロマトグラフSGVA-P2 は、半導体ガスセンサを検出器に用いたガスクロマトグラフ方式のVOC測定器です。ガスクロマトグラフィーにより多くのガスの混合物からトルエン、エチ ルベンゼン、キシレン、スチレンを分離し、VOCに高感度な半導体ガスセンサによって検出・定量します。

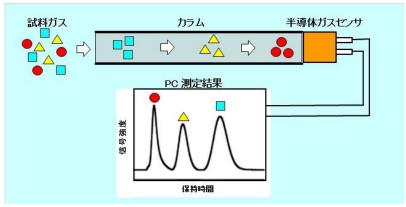


図3-1 測定原理



3.3 VOC 定量方法

図 3-2 にVOC 5 ppbから1000 ppbの標準ガスを測定した場合のガスクロマトグラムを示します。 図 3-3 はガスクロマトグラムのピーク高さ(信号強度)とVOC濃度の関係です。半導体ガスセンサの特性上、濃度の対数と信号強度の対数が比例関係を示します。この関係式を用いて、ガスの濃度を算出します。

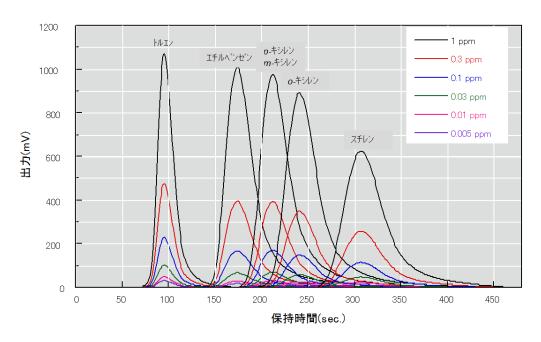


図3-2 VOC標準ガスクロマトグラム

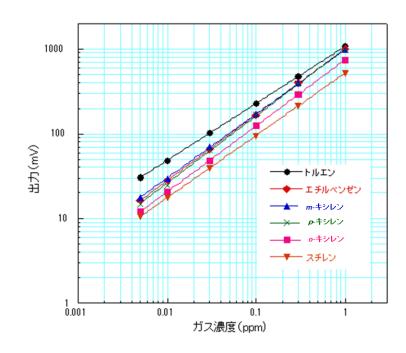


図3-3 ガスクロマトグラムのピーク高さとVOCガス濃度の関係



3.4 データ解析方法

測定結果の解析には専用のデータ解析ソフト「SGC Analyzing Software」を使用しています。

◎一般的なガスクロマトグラフでは、各ピークのピーク面積を用いて定量を行いますが、SGCではピーク 高さを用いて定量を行っています。ピーク高さで濃度を算出することにより、保持時間の近い干渉ガスの 影響及びノイズの影響を小さくしています。測定精度、再現性は面積計算の場合と同等です。

◎測定したガスクロマトグラムのベースラインを補正することにより、ピーク高さを正確に測定します。 ベースラインが多少傾いていても測定精度に問題はありません。

◎図3-4のように、二つのピークに重なりが生じる場合、先にでるピーク高さが後にでるピーク高さに影響します。このような場合には予め指定した干渉ガスに対して、図3-4のように波形分離を行い、濃度精度に干渉ガスの影響がでないようにすることができます。

3.5 半導体ガスセンサ

センサガスクロマトグラフでは検知器として、半導体ガスセンサSBシリーズを使用しています。半導体ガスセンサは酸化錫などの金属酸化物半導体を感ガス材料とし、その表面にガスが吸着した場合に電気抵抗が変化することを利用してガスを検出します。

SBシリーズガスセンサは、非常に小型で消費電力が小さく、また高感度、高速応答というガスクロマトグラフィーの検出器に適した特徴を持っています。

特にガスに対する感度は通常のガスクロの検出器と比べて格段に高く、半導体ガスセンサを検出器に用いることにより、少ない試料での高感度測定が可能になりました。

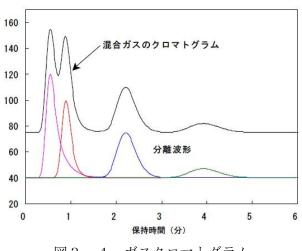


図3-4 ガスクロマトグラム

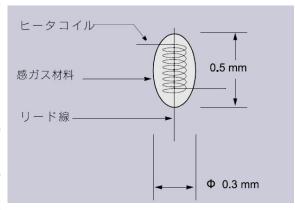


図3-5 センサ構造



3.6 製品データ

表3-1に実証対象技術の仕様の一部を示した。

表3-1 実証対象技術の仕様の一部

企業名	エフアイエス株式会社	> 4 hamas 14 - 4 4 4 5	く Mil o ン I T 4米 o ン ー b b		
技術・製品の名称	センサガスクロマトグラフ(VOC 測定器)				
技術・製品の型番	SGVA-P2				
測定対象物質	揮発性有機物質(VOC)				
	トルエン、エチルベンゼ	ン、m-キシ	レン、のキシレン、スチレン		
測定濃度範囲	5~1000 ppb				
測定原理	半導体ガスセンサを使用	したガスクロ	コマトグラフィー		
性能データ					
	ガス名	測定能力	測定範囲	精度	
	トルエン	0	5~1000 ppb (19~3768 μ g/m³)	±15%	
	エチルベンゼン	0	5~1000 ppb (22~4342 μ g/m³)	±15%	
	m-キシレン、p-キシレン	0	5~1000 ppb (22~4342 μ g/m³)	±15%	
	o-キシレン	0	5~1000 ppb (22~4342 μ g/m³)	±15%	
	スチレン	0	5~1000 ppb (21~4260 μ g/m³)	±15%	
	精度:総合精度、繰返し			12070	
重量	約 6.5 kg				
 価格	170万円 (定価)				
外形寸法	W260×H135×D435(mm)				
利用用途	・屋内、屋外環境中の VOC 計測				
	・壁材、クロスなど、住宅用部材や車用部材の VOC 計測				
校正用標準物質等	有				
校正方法	標準ガスによる自動校正				
サンプリング方式	シリンジによる手動注入: (連続自動注入装置によ		11学士学》可能)		
試料ガス注入量	「建就日勤往八級直によ 5 ml	つ 建桃 日 野が	刊足刀入も引起/		
キャリアガス	高純度ボンベエア				
電源	高純度				
操作環境(室温)	10~30 °C				
操作環境(相対湿度)	0 %~80 %				
操作環境(その他)					
製品保管条件	-20~60 °C、20~80 %RH (結露なきこと)				
	2週間以上電源投入しなかった場合には、使用開始前数時間の電源投入が望ましい。				
製品保証期間	製造後 12 ヶ月間				
応答時間	間 測定時間 8 分				



3.7 性能データ

実証申請書に添付されたメーカ確認の性能データを、下記.に示した。

○ 測定精度

濃度校正直後に校正したガス濃度で測定した場合の濃度精度は、ガス濃度に対して±15%です。

図 3-6 は校正直後に繰り返し測定した場合の標準ガス濃度と測定結果濃度の相関関係を示しています。測定結果はガス濃度 $\pm 15\%$ 以内であり、0.98以上の高い相関係数を示しています。

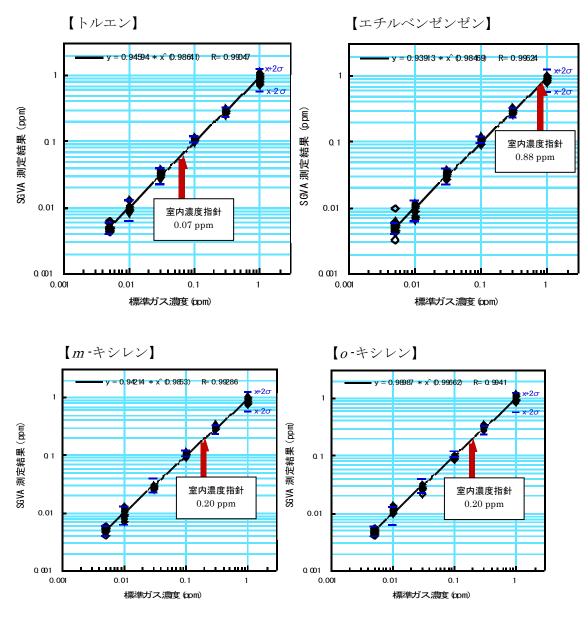


図3-6 標準ガス濃度と測定結果の関係



3.8 現場における実ガス測定希望(オプション)

申請時の現場における実ガス測定(オプション)希望の有無は、表3-2に示した。 現場における実ガス測定(オプション)試験は、申請機関と協議の上、実施しないこととなった。

表3-2 現場における実ガス測定 (オプション) 希望の有無

申請機関名	技術・製品の名称・型番	希望の有無
エフアイエス株式会社	センサガスクロマトグラフ SGVA-P2	無



4. 実証試験場所の概要

4.1 実証試験場所の名称等

- · 名称 横浜市環境科学研究所
- ・住所 横浜市磯子区滝頭1-2-15

4.2 実証試験設備

実証試験設備は、横浜市環境科学研究所の標準ガス試験室に設置されている、標準ガス発生装置を使用した。この装置は、ガスの混合、圧力制御、流量制御が可能で、また加湿器が装置に組み込まれており、発生させたガスの湿度コントロールも可能なシステムとなっている。

標準ガス試験室は部屋全体の温度制御及び湿度制御が可能であり、安定した条件で試験が可能な設備となっている。



装置全景



分析計及び制御部



流量制御及び加湿器



装置制御系



5. 実証試験の内容

5.1 試験期間

実証試験は平成 26 年 12 月 8 日 (月) ~12 月 19 日 (金) の期間において、表 5-1 に示す試験スケジュールに基づき実施した。また、実証試験に関しては「平成 26 年度 環境技術実証事業 実施要領」(平成 26 年 4 月 1 日)及び「VOC 等簡易測定技術 実証試験要領(第 6 版)」(平成 26 年 8 月 29 日)に従い実施した。

12月8日 (月)	12月9日 (火)	12月10日(水)	12月11日(木)	12月12(金)
試験機持込み 試験機材持込み 調整、準備	予備試験校正・希 釈率の検査実施	各種ガスの繰返し 性試験	各種ガスの直線性	干渉影響試験 準備・予備試験
12月15日(月)	12月16日(火)	12月17日(水)	12月18日(木)	12月19日(金)
水分干涉影響試験	酸素干涉影響試験	二酸化炭素干渉影響試験	再現性	(予備費) 撤去

表5-1 試験スケジュール

5.2 実証対象試験機の台数等

試験に供する実証製品の台数は1台、比較用測定機(FID^* :水素炎イオン化検出器、排ガスVOC測定の公定法。)の台数は1台とした。

表5-2に実証製品、及び比較用測定機の仕様の一部を示した。

型番	測定原理	測定範囲	試料採取	備考
COMA DO	半導体センサを使用した	5-1000 mmh	サンプルガス:	シリンジによる手
SGVA-P2	ガスクロマトグラフィー	5~1000 ppb	5 mL/回	動注入
GHT-200	FID (水素炎イオン化検出器)	0~10 ppmC から 10,000 ppmC	0.5 L/min	東亜ディーケーケー製

表5-2 実証製品、公定法比較機の仕様の一部

※濃度単位について

濃度の単位は ppm あるいは ppb を使用するが、測定原理に FID 方式を使用した公定法の計測器 については、濃度の単位に ppmC を使用する。

これは FID 法が、水素炎により VOC を分解し、基本的に C (カーボン) の数を計測するため、ppmC と言う濃度単位を用いる。例えば、本試験で使用しているトルエンでは、下記となる。トルエン $1 ppm \rightarrow 7 ppmC$ (トルエンは分子式 C_7H_8 で C が 7 個あるため)



5.3 実証項目

本実証試験では、実証対象製品の個別の物質の測定能力は、原則として申請者が提出する書類を参考にする。ただし、今年度試験を実施する簡易測定器の基本的な測定物質と考えられる、トルエンについては、本実証試験でも測定した。

一般に、現場では複数の種類の VOC が同時に存在しており、本実証試験ではこれらを模した混合ガス(模擬ガス)を包括的に測定した。

実証項目別の視点と方法は、表5-3に示した。

表5-3 実証項目別の視点と方法

-Æ II	LIA IST		視点		方法			
項目	指標	信頼性	実用性	簡便性	書類	試験		
1. 個別ガス測定に係る評価項目(書類確認+実測)								
①測定範囲			0		0	_		
②繰返し性	偏差等	0			0	0		
③直線性	相関等	0			0	0		
④干涉影響試験	比率等	0			0	0		
⑤応答時間	時間	0	0		0	0		
⑥相対感度(必要な場合) 比率等			0		0	_		
⑦再現性	偏差等	0				0		
2. 模擬ガス測定に係る記	平価項目(実	測)	<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>		
①測定範囲			0		0	_		
②繰返し性	偏差等	0	•		0	0		
③直線性	相関等	0			0	0		
④干涉影響試験	比率等	0			0	_		
⑤応答時間	時間	0	0		0	0		
⑥ppmC 換算 (必要な場合)			0		0	0		
3. 現場における実ガス測定に係る評価項目(オプション)								
①繰返し性	偏差等	0			_	0		
②他分析法(公定法、 GC-MS等)との比較	相関等		0		_	0		

注:方法の◎印は、実証に当たって、実測等によってデータを取得する。



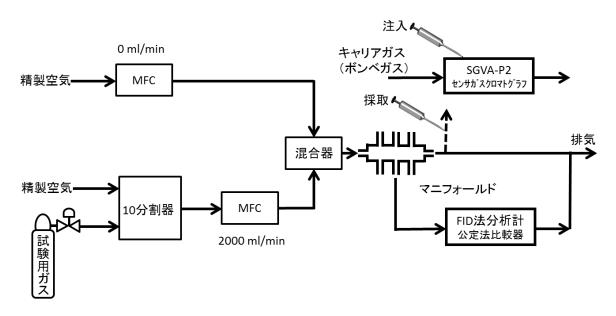
5.4 実証試験実施方法

5.4.1 基本性能試験

試験は、試験用ガスをマニフォールドに流し、基本的に実証対象技術(試験機)、比較機に同時に 導入し、測定する方法で実施した。

試験データはデジタル指示値(表示部)を読み取り Excel File に書き込むとともに、試験装置に付属の専用ソフトをインストールしたパソコンでデータを保存した。

図5-1に実証試験の基本流路系統図を示した。SGVA-P2の試験に関しては、シリンジによる手動注入方式のため、マニフォールドからの排気ラインからシリンジに試料ガスの採取を行い、毎回装置に注入した。試料の採取及び注入にあたっては、ばらつきを低減するため、手順を定めて実施した。



※ MFC:マスフローコントローラー

図5-1 実証試験の基本流路系統図

- * ゼロ点、スパン校正は試験開始時に実施する。以後は同一ガスを導入して測定し、再現性を確認 した(原則として、試験中の校正は実施しない)。
- * 測定成分試験用ガスは高圧容器詰めガス及びそれを希釈したガスを用いた。
- * ゼロガスは大気を精製した空気を使用した(二酸化炭素は除去しない)。
- * キャリアガスには、実証申請者が指定する高純度の空気ボンベガスを使用した。



5.4.2 試験用ガスの種類と濃度

試験用ガスの種類と濃度を下記表 5-4に示す。ガスは⑤の窒素以外は全て Air バランスガスを使用した。

表 5-4 試験用ガス

ガス番号	用途	ガス種	分子式	濃度	単位	ヘ゛ースカ゛ス
		エチルベンゼン	$\mathrm{C_6H_5C_2H_5}$	0.997	ppm	Air
	SGVA-P2 スパンガス	o キシレン	$\mathrm{C_6H_4(CH_3)_2}$	0.997	ppm	Air
1		スチレン	$\mathrm{C_6H_5C_2H_3}$	0.997	ppm	Air
	繰返し性、直線 性、再現性試験用	トルエン	$\mathrm{C_6H_5CH_3}$	0.997	ppm	Air
		mーキシレン	$\mathrm{C_6H_4(CH_3)_2}$	0.997	ppm	Air
		エチルベンゼン	$\mathrm{C_6H_5C_2H_5}$	10	ppm	Air
	SGVA-P2 スパンガス 干渉試験用	o キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	10	ppm	Air
2		スチレン	$\mathrm{C_6H_5C_2H_3}$	10	ppm	Air
		トルエン	$\mathrm{C_6H_5CH_3}$	10	ppm	Air
		mーキシレン	$\mathrm{C_6H_4(CH_3)_2}$	10	ppm	Air
3	SGVA-P2 スパンガス	トルエン	$\mathrm{C_6H_5CH_3}$	0.983	ppm	Air
4	干渉ガス	二酸化炭素	CO_2	1891	ppm	Air
5	希釈用ガス	窒素	N_2	99.99995	vol%	-
6	キヤリァガス	エアー	N_2 + O_2	99.99995	vol%	-



5.4.3 繰返し性、直線性、応答時間 試験

図 5-2 の流路で試験用ガスを調製し、繰返し性、直線性試験を実施した。応答時間は繰返し性試験時に測定した。試験用ガスの調製方法を図 5-2 に、試験パターン(例)を図 5-3 に示した。

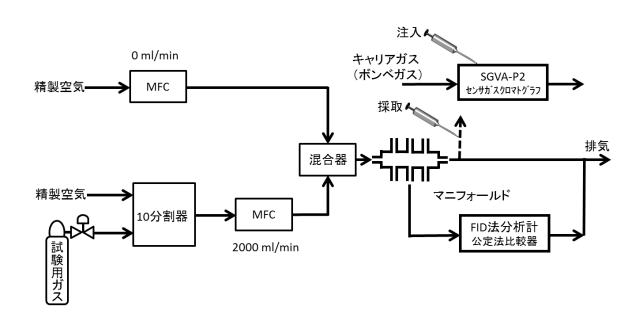


図5-2 繰返し性、直線性、応答時間試験の流路系統図

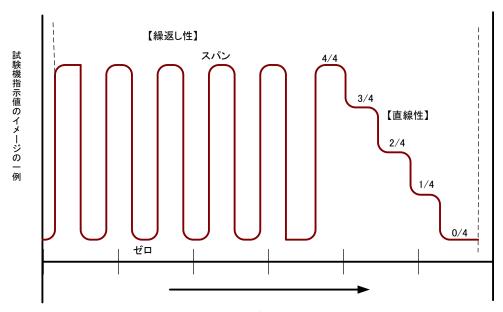


図5-3 繰返し性、直線性試験パターン (例)



5.4.4 干涉影響試験

干渉影響試験は酸素、二酸化炭素、水分について実施した。

試験はゼロガス(精製空気)にそれぞれ、窒素、二酸化炭素、水分を添加調製して実施すると共に、 各スパンガスに、窒素、二酸化炭素、水分を添加調製して実施した。

なお、ゼロガスでの試験結果に有意な影響が見られた場合、スパンの試験結果は、補正(ゼロガスの影響分を差し引く)することを前提に試験を実施したが、ゼロ点の補正は実施しなかった。

1)酸素影響試験

酸素影響試験の酸素濃度は約 21、15、10 vol%について試験を実施した。試験用ガスの調製方法を図 5-4に、試験パターン(例)を図 5-5に示した。

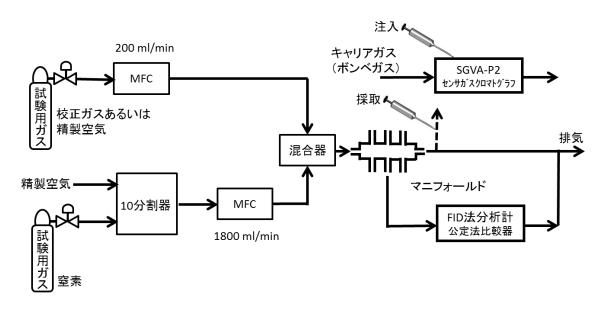


図5-4 酸素影響試験の流路系統図

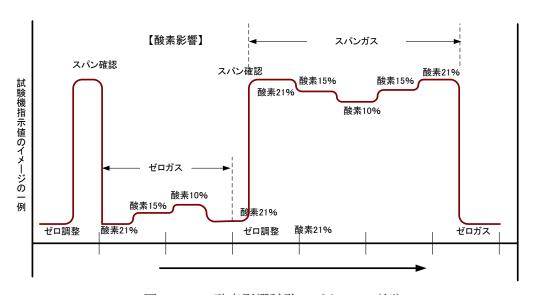


図5-5 酸素影響試験のパターン (例)



2) 二酸化炭素影響試験

二酸化炭素影響試験の二酸化炭素濃度は約 500、1000、1500、2000 ppm について試験を実施した。試験用ガスの調整方法を図 5-6 に、試験パターン(例)を図 5-7 に示した。

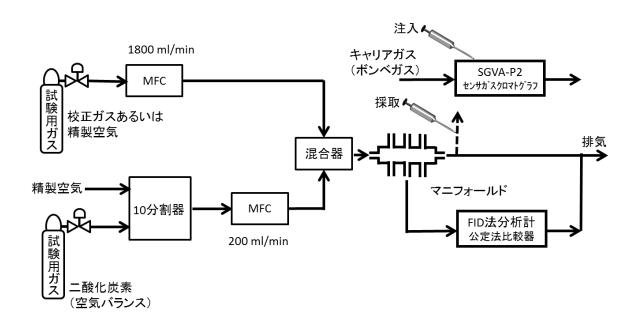


図5-6 二酸化炭素影響試験の流路系統図

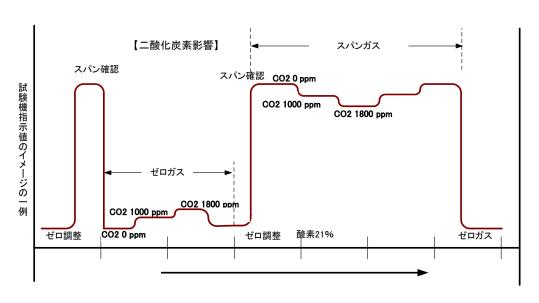


図5-7 二酸化炭素影響試験のパターン (例)



3) 水分影響試験

水分影響試験の水分濃度は 25^{\circ}C付近における相対湿度 80, 60, 30 %について試験を実施した。 試験用のガス調整方法を図5-8に、試験パターン(例)を図5-9に示した。

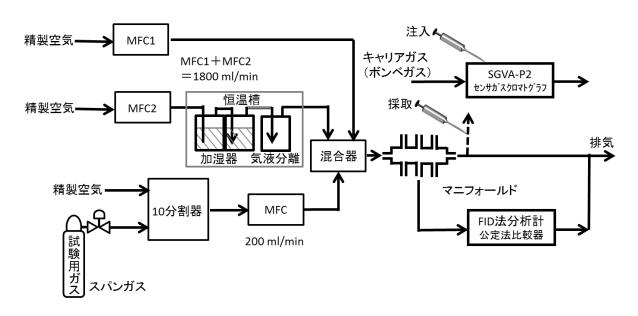


図5-8 水分影響試験の流路系統図

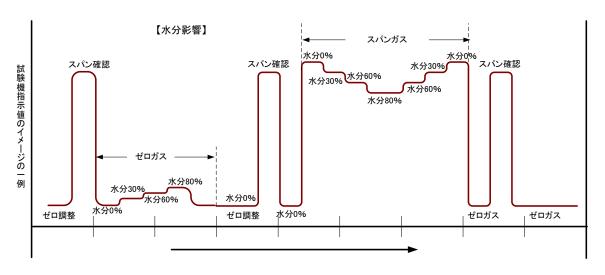


図5-9 水分影響試験のパターン (例)



5.4.5 再現性 (ドリフト) 試験

試験期間中(2週間)に、スパンガスを導入し、測定した時の各々の指示値を読み、初回の指示値からの偏差を調べる。

試験期間中の校正は行わず、スパン感度の確認のみ行い、他の試験完了時に、試験開始時に使用したスパンガスを導入し、偏差を調べることにより、再現性(ドリフト)試験とする。

5.5 現場における実ガス測定

現場における実ガス測定(オプション)試験は、申請機関と協議の上、実施しないこととなった。



6. 実証試験結果と考察

試験に使用するガスは、VOC計の測定用途を考慮して、繰返し性及び直線性については、スパンガス VOC として、トルエン、エチルベンゼン、mキシレン、 σ キシレン、スチレンの混合ガスを使用した。

また、干渉影響ガスとしては、室内環境測定におけるバックグランドは大気となるため、一般的な 大気成分で存在濃度が高いガスである、酸素、二酸化炭素、水分の影響について確認した。干渉影響 濃度は大気をベースに変動する可能性のある変化幅にて確認した。

実証試験データについては、実際に確認したデータについては、他の数値と区別するため、各表に おいてピンク色の網掛をするとともに、太字で記載した。

※表及びグラフに記載の数値の表示については、下記の方法で記載した。

- ・試験用ガス濃度:高圧ガスボンベメーカの「ガス分析試験成績書」に記載の数値
- ・測定値:各分析装置の表示値



6.1 繰返し性試験

6.1.1 校正用ガス (トルエン、エチルベンゼン、m-キシレン、 σ -キシレン、スチレン)

1) 試験結果

試験結果を表6-1に示した。

なお、偏差(%) = (指示値-平均値) ÷スパン平均値×100 とした。

表6-1 繰返し性試験結果

試験ガス : ガス① VOC5種混合(校正用ガス)										
試験日:2014年12月9日(火)室温:23.1 ℃、湿度:33.0 %、大気圧:1018.4 hPa										
			濃度		SGVA-	-P2 (半導体	ガスセンサ+	ガスクロマト	グラフ)	FID:基準器
ガスの種類	ガス名	各VOC濃度	VOC濃度	VOC濃度	トルエン	エチルヘンセン	m-キシレン	o−キシレン	スチレン	THC
		(ppb)	(ppb)	(ppmC)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppmC)
ゼロ_1回目	Air	-	-	-	5.2	0.0	1.5	2.1	3.9	-0.4
スパン_1回目	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1067.2	990.2	981.7	979.4	995.4	36.3
ゼロ_2回目	Air	-	_	Ī	4.7	1.8	2.2	2.7	5.4	-0.4
スパン_2回目	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1095.1	1056.8	1035.6	1026.7	1059.5	36.1
ゼロ_3回目	Air	-	-	-	4.2	0.0	2.6	3.2	5.2	-0.2
スパン_3回目	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1065.4	1024.4	1000.2	1005.3	1036.6	36.2
ゼロ_4回目	Air	-	-	-	3.9	1.4	2.3	2.9	6.1	0.0
スパン_4回目	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1046.1	1010.9	1001.7	1001.0	1022.8	36.2
ゼロ_5回目	Air	-	-	-	2.7	0.0	1.6	2.1	4.1	0.0
スパン_5回目	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1043.9	1010.4	1000.6	999.7	1023.8	36.4
ゼロ_6回目	Air	-	_	Ī	3.2	1.5	2.4	2.9	5.3	-0.1
繰り返し性			ゼロギ	均值	4.1	0.6	2.0	2.6	4.9	-0.2
(平均値からの	0偏差):%		最大值	直偏差	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6
			最小值	直偏差	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	-0.6
			スパン	平均値	1063.5	1018.5	1004.0	1002.4	1027.6	36.2
			最大值	直偏差	3.0	3.8	3.2	2.4	3.1	0.4
			最小值	直偏差	-1.8	-2.8	-2.2	-2.3	-3.1	-0.4

2) 結果の考察

表 6-2に試験結果をまとめた。精製空気を使用したゼロ点と校正用ガスによるスパン点における繰返し性試験を実施した。ゼロ点における偏差は ± 0.1 %と非常に安定していた。パソコン画面上に表示されるクロマトも毎回、スタート時と終了時ともに、ベースラインに戻っていることが確認できた。また、スパン点においては ± 4 %以内の偏差であり、測定成分によるばらつきの差もなく安定していた。実証試験では、シリンジによる手動注入により試験を実施したため、最新の注意を払い、毎回同一手順にて試料を打ち込んだが、試料採取量等のばらつきも含まれていると考えられる。

表6-2 繰返し性試験結果まとめ

実証製品	ガス種	結果まとめ
ゼロガス	ゼロガス	 ○ゼロガス 精製空気 ○試験結果 偏差は、トルエン:-0.1~0.1%、エチルベンゼン:-0.1~0.1%、m-キシレン:0.0~0.1%、σキシレン:-0.1~0.1%、スチレン:-0.1~0.1%であった。各成分とも、偏差は±0.1%と小さく安定した結果が得られた。
SGVA-P2	校正用ガス	 ○スパン校正ガストルエン、エチルベンゼン、mキシレン、のキシレン、スチレン(各997 ppb) ○試験結果 偏差は、トルエン:-1.8~3.0%、エチルベンゼン:-2.8~3.8%、mキシレン:-2.2~3.2%、のキシレン:-2.3~2.4%、スチレン:-3.1~3.1%であった。各成分とも、偏差も小さくまた成分による偏差も同等レベルで、安定した結果が得られた。



6.1.2 単成分ガス (トルエン)

1) 試験結果

試験結果を表6-3に示した。

表6-3 繰返し性試験結果

試験ガス : カ	ガス③ トルエン									
試験日:2014年12月10日(水)室温:23.2 ℃、湿度:33.0 %、大気圧:1021.6 hPa										
	濃度			SGVA-	-P2(半導体:	ガスセンサ+	ガスクロマト	グラフ)	FID:基準器	
ガスの種類	ガス名	各VOC濃度	VOC濃度	VOC濃度	トルエン	エチルヘンセン	<i>m</i> −キシレン	<i>o</i> −キシレン	スチレン	THC
		(ppb)	(ppb)	(ppmC)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppmC)
ゼロ_1回目	Air	-	-	_	0.7	0.0	1.7	2.1	3.7	0.3
スパン_1回目	③トルエン	983	4915	6.9	1101.8	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9
ゼロ_2回目	Air	_	-	1	1.1	0.0	1.5	1.9	3.3	0.3
スパン_2回目	③トルエン	983	4915	6.9	1108.9	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7
ゼロ_3回目	Air	_	_	-	1.5	0.0	1.4	1.7	2.9	0.3
スパン_3回目	③トルエン	983	4915	6.9	1114.2	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9
ゼロ_4回目	Air	-	-	-	1.6	0.0	1.3	1.7	3.2	0.2
スパン_4回目	③トルエン	983	4915	6.9	1110.3	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7
ゼロ_5回目	Air	_	_	_	1.6	0.0	1.6	2.3	4.4	0.3
スパン_5回目	③トルエン	983	4915	6.9	1095.8	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7
ゼロ_6回目	Air	-	-	_	1.2	0.0	1.3	0.0	2.7	0.2
繰り返し性			ゼロギ	ヹ均値	1.3	0.0	1.5	1.9	3.5	0.3
(平均値からの	0偏差):%		最大值		0.0	-	ı	ı	1	0.3
			最小值		-0.1	-	-	_	_	-1.2
			スパン		1106.2	0.0	0.0	0.0	0.0	6.8
			最大值	直偏差	0.7	_	-	-	_	1.8
			最小值	直偏差	-0.9	-	-	-	-	-1.2

2) 結果の考察

表 6-4に試験結果をまとめた。精製空気を使用したゼロ点と測定対象成分のひとつであるトルエンのみのスパン点における繰返し性試験を実施した。ゼロ点における偏差は、エチルベンゼン、m-キシレン、 σ +シレン、スチレンともにトルエンによる影響を受けていないため、偏差の計算はできないが濃度として1 ppb 以下であり、またトルエンの偏差は-0.1 %と非常に安定していた。また、トルエンのスパン点における偏差は ± 1.0 %であり、単一ガスでの測定においても問題ないことが確認できた。

表6-4 繰返し性試験結果まとめ

実証製品	ガス種	結果まとめ
	ゼロガス	○ゼロガス 精製空気○試験結果偏差は、トルエン:-0.1~0.0%。エチルベンゼン、m・キシレン、σキシレン、スチレンは偏差計算対象外。
SGVA-P2	トルエン	 ○スパン校正ガストルエン (983 ppb) ○試験結果 偏差は、トルエン:-0.9~0.7%、エチルベンゼン、<i>m</i>-キシレン、<i>o</i>キシレン、スチレンに関しては、トルエンの影響を受けていないことが確認でき、安定した結果が得られた。



6.2 直線性試験

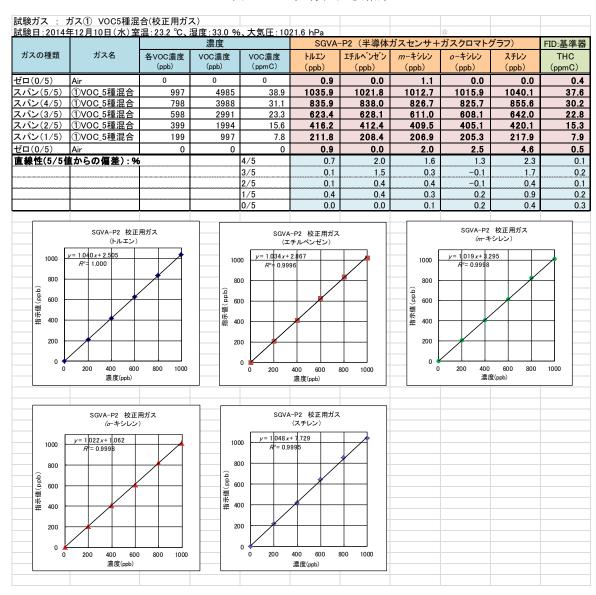
6.2.1 校正用ガス (トルエン、エチルベンゼン、m-キシレン、 σ -キシレン、スチレン)

1) 試験結果

試験結果及び相関散布図を表6-5に示した。

なお、偏差(%) = (測定濃度-試験濃度)÷試験時の最大濃度×100とした。

表 6-5 直線性試験結果





2) 結果の考察

表 6-6 に直線性試験結果をまとめた。直線性試験は、スチレンの 4/5 の条件で 2.3 %の偏差があった以外は、他の成分も含め全て ± 2 %の偏差で、また各成分ともに、近似直線の R^2 値は 0.999 以上であり、良好な直線性の結果が得られた。

表6-6 直線性試験結果まとめ

実証製品	実証製品 ガス種 結果まとめ		
SGVA-P2	校正用ガス	偏差は、トルエン: $0.1\sim0.7$ %、エチルベンゼン: $0.4\sim2.0$ % m -キシレン: $0.1\sim1.6$ %、 σ +シレンン: $-0.1\sim1.3$ %、スチレン: $0.4\sim2.3$ %であった。各成分とも、偏差も小さくまた、成分による偏差も同等レベルで、良好な直線性が確認できた。	

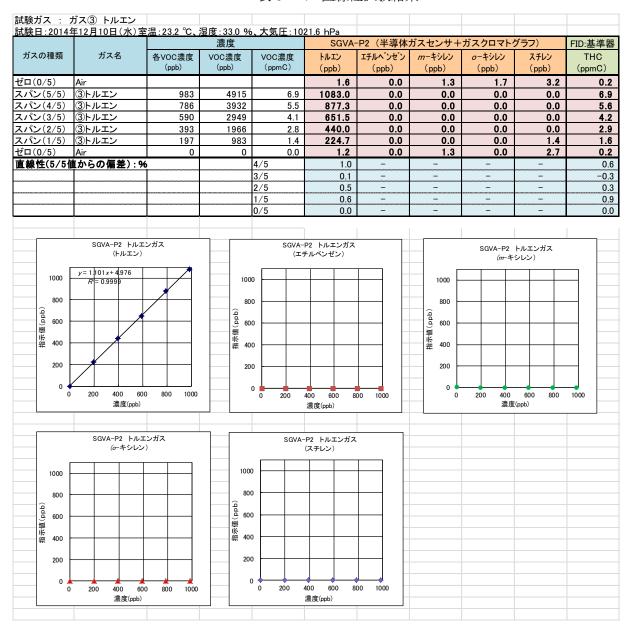


6.2.2 単成分ガス (トルエン)

1) 試験結果

試験結果及び相関散布図を表6-7に示した。

表6-7 直線性試験結果



2) 結果の考察

表 6-8 に直線性試験結果をまとめた。トルエン単ガスでの直線性試験は、偏差は 1%以内であり、VOC5 成分の混合ガスと同一レベルの偏差が確認できた。また、近似直線の R^2 値は 0.999 以上であり、良好な直線性の結果が得られた。

表6-8 直線性試験結果まとめ

実証製品	ガス種	結果まとめ		
SGVA-P2	トルエン	偏差は、トルエン: 0.0~1.0%であった。また、他の測定成分には影響は認められず、良好な直線性が確認できた。		



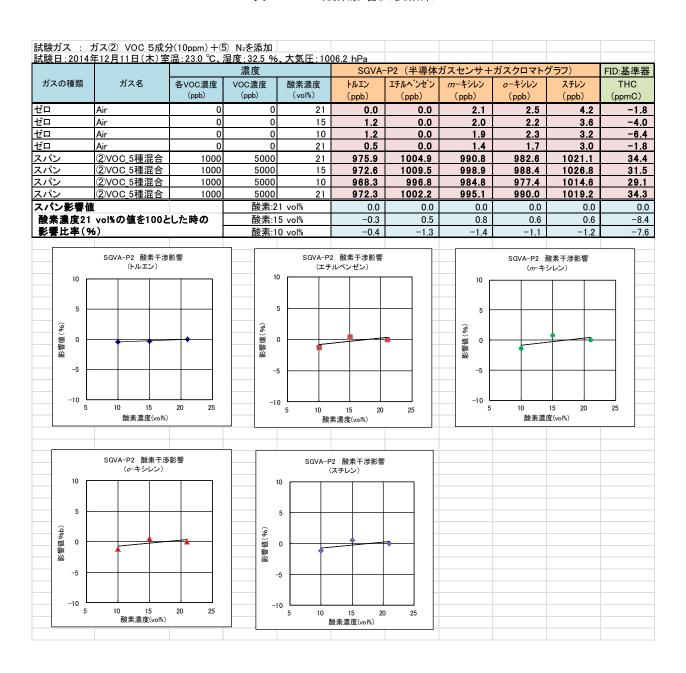
6.3 干渉影響試験

6.3.1 酸素影響試験

1) 試験結果

試験結果を表6-9に示した。

表6-9 酸素影響試験結果





2) 結果のまとめ

表 6-10 に酸素干渉影響試験結果をまとめた。ゼロ点及びスパン点における酸素の影響は、各測定成分においても、繰返し性の精度範囲内の偏差であった。酸素の影響としては 10 vol% \sim 21 vol%の範囲において干渉影響が無いことが確認できた。

表6-10 干渉影響試験(酸素)結果まとめ

実証製品		結果まとめ (酸素干渉影響)
	ゼロ点	酸素濃度 21 vol%の測定値(ゼロ点)を基準とし、酸素濃度を 15 vol%及び 10 vol%に変動させた場合の最大偏差は、トルエン:1.2 ppb、エチルベンゼン:0.0 ppb、 m キシレン: 0.1 ppb、 σ キシレン: -0.5 ppb、スチレン: -1.0 ppb であった。ゼロ点における酸素干渉影響としては、良好な結果であった。
SGVA-P2	スパン点	酸素濃度 $21 \text{ vol}\%$ の測定値を 100 (各スパンガス濃度 800 ppb)とした場合の酸素濃度 $15 \text{ vol}\%$ 及び $10 \text{ vol}\%$ における最大偏差は、トルエン: -0.4% 、エチルベンゼン: -1.3% 、 m +シレン: -1.4% σ +シレン: -1.1% 、スチレン: -1.2% であった。スパン点における干渉影響としては、良好な結果であった。

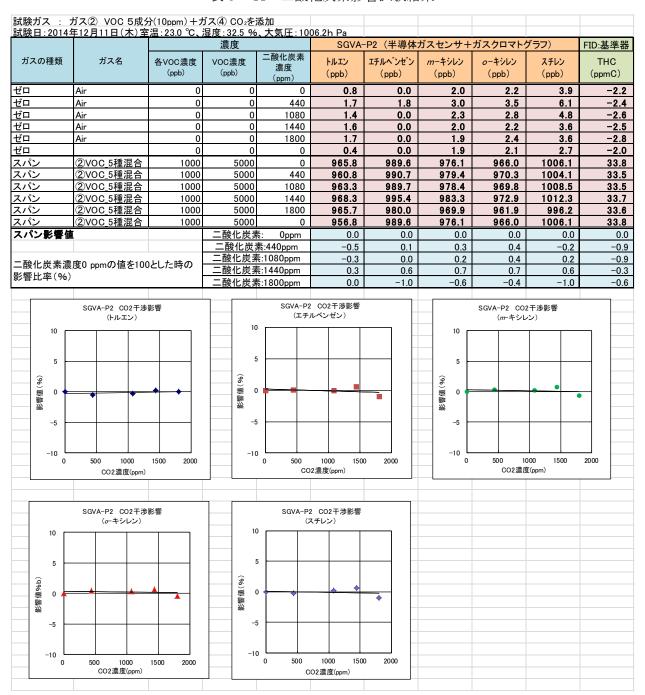


6.3.2 二酸化炭素影響試験

1) 試験結果

試験結果を表 6-11 に示した。

表 6-11 二酸化炭素影響試験結果





2) 結果のまとめ

表 6-12 に二酸化炭素干渉試験結果をまとめた。ゼロ点及びスパン点における酸素の影響は、各測定成分において、繰返し性の精度範囲内の偏差であった。二酸化炭素の影響として、 $500~ppm\sim2000~ppm$ の範囲において干渉影響が無いことが確認できた。

表6-12 干渉影響試験(二酸化炭素)結果まとめ

実証製品		結果まとめ (二酸化炭素影響)
	ゼロ点	二酸化炭素添加なしの精製空気の測定値(ゼロ点)を基準とし、二酸化炭素濃度を 2000 ppm、1500 ppm、1000 ppm、500 ppm に変動させた場合の最大濃度変化は、トルエン: 0.9 ppb、エチルベンゼン: 1.8 ppb、 m -キシレン: 1.0 ppb、 σ +シレン: 1.3 ppb、スチレン: 2.2 ppb であった。ゼロ点における二酸化炭素影響としては、良好であった。
SGVA-P2	スパン点	二酸化炭素添加なしの精製空気の測定値を 100 (各スパンガス濃度 800 ppb)とした場合に、二酸化炭素濃度を 2000 ppm、 1500 ppm、 1000 ppm、 500 ppm に変動させた場合の最大偏差は、トルエン: -0.5 %、エチルベンゼン: -1.0 %、 m キシレン: 0.7 %、 σ キシレン: 0.7 %、スチレン: -1.0 %であった。スパン点における二酸化炭素干渉影響としては良好な結果であった。

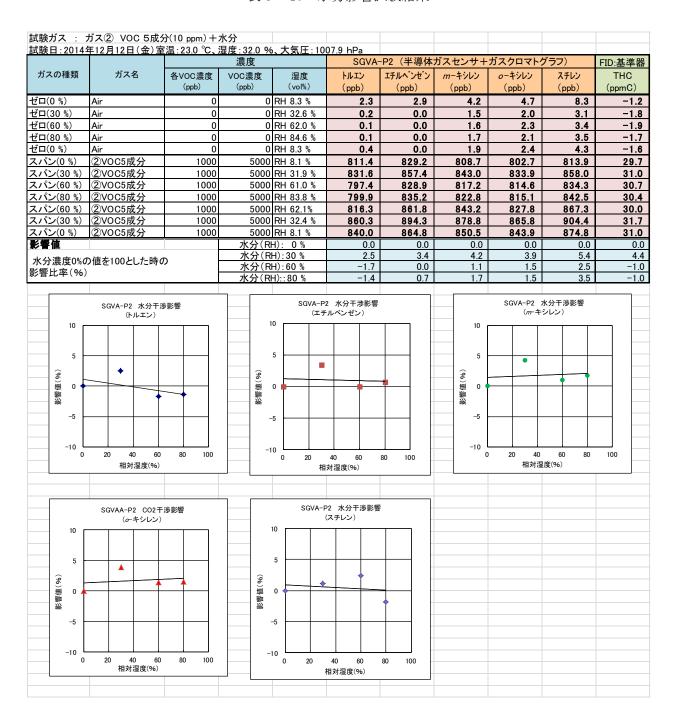


6.3.3 水分影響試験

1) 試験結果

試験結果を表 6-13 に示した。

表 6-13 水分影響試験結果





2) 結果のまとめ

表 6-14 に水分干渉試験結果をまとめた。ゼロ点における水分の影響は各測定成分において、繰返し性の精度範囲内の偏差であった。またスパン点においては最大で 5.4%の影響が確認された。成分毎の顕著なばらつきは認められなかった。

実証製品		結果まとめ(水分干渉影響)
	ゼロ点	水分濃度(相対湿度 8%)の測定値を基準とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における最大偏差は、トルエン:-0.3 ppb、エチルベンゼン:0.0 ppb、m・キシレン:-0.4 ppb、のキシレン:-0.4 ppb、スチレン:-1.2 ppb であった。ゼロ点における水分干渉影響としては、良好な結果であった。
SGVA-P2	スパン点	水分濃度(相対湿度 8%)の測定値を 100(各スパンガス濃度 800 ppb) とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における最大偏差は、 トルエン: 2.5%、エチルベンゼン:3.4%、m-キシレン: 4.2%、 のキシレン:3.9%、スチレン:5.4%であった。スパン点における水分干渉影響としては、良好な結果であった。

表6-14 干渉影響試験(水分)結果まとめ

6.3.4 干渉影響試験まとめ

干渉影響試験は、酸素、二酸化炭素、水分の影響について、ゼロ点及びスパン点について実証試験を実施した。ゼロ点及びスパン点ともにいずれの干渉影響ガスにおいても影響値としては、全体的には繰返し性の精度範囲内であり、良好な結果が確認された。

装置の構成として、ガスクロマトグラフィーと半導体センサの組み合わせとなっているが、ガスクロマトグラフィーによる分離が有効に作用していると思われる。

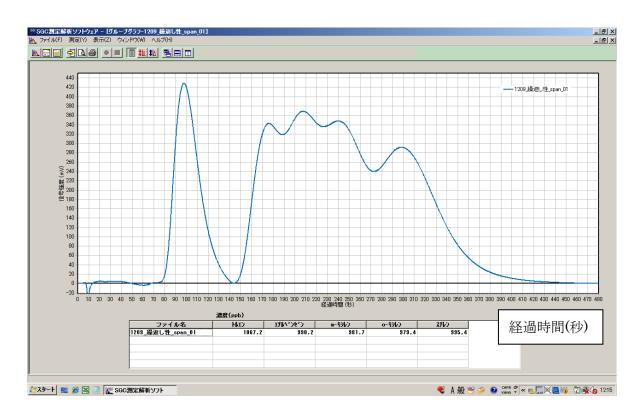


6.4 応答時間試験

90%応答時間は各試験用ガスの繰返し性試験時に実施した。試験装置は8分に1回の計測インターバルに設定されていた。また、連続計測を実施する場合には、測定終了後、通常約1分程度の待ち時間で、次の測定が可能であった。

表6-15 応答時間試験結果まとめ

実証製品	結果まとめ		
SGVA-P2	測定時間8分		





6.5 再現性 (ドリフト) 試験

再現性試験は実証試験開始時に校正を行い、その後装置の校正は実施せず、実証試験終了時に再度、開始時と同条件にてスパンガスを導入し、その偏差を確認した。10 日間における偏差は5%以内であり、また測定成分毎の感度変化のばらつきも少なく、良好な結果であった。試験結果を表6-16 に、結果のまとめを表6-17 に示した。

表6-16 再現性 (ドリフト) 試験結果

試験ガス : ②ガス VOC5種混合										
試験日:2014年 12月9日(火)~12月19日(金)室温:23.1℃、湿度:33.0%、大気圧:1018.4 hPa 室温:22.5℃、湿度:32.0%、大気圧:1014.6									: 1014.8 hPa	
			濃度		SGVA-	-P2(半導体:	ガスセンサ+	ガスクロマト	グラフ)	FID:基準器
ガスの種類	ガス名	各VOC濃度	VOC濃度	酸素濃度	トルエン	エチルヘンセン	<i>m</i> −キシレン	<i>o</i> −キシレン	スチレン	THC
		(ppb)	(ppb)	(vol%)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppmC)
ゼロ調整	Air	-	-	-	5.2	0.0	1.5	2.1	3.9	-0.4
スパン調整	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1067.2	990.2	981.7	979.4	995.4	36.3
スパン幅	①VOC_5種混合				1062.0	990.2	980.2	977.3	991.5	36.7
ゼロ調整	Air	-	-	_	1.6	0.0	1.4	0.0	3.7	-2.3
スパン調整	①VOC_5種混合	997	4985	38.9	1049.2	1024.2	1016.4	1011.2	1041.7	33.6
スパン幅					1047.6	1024.2	1015.0	1011.2	1038.0	35.9
ドリフト					-1.4	3.4	3.6	3.5	4.7	-2.2

表 6-17 再現性 (ドリフト) 試験結果まとめ

実証製品	結果まとめ
SGVA-P2	試験期間中の 11 日間(12月9日~12月19日)におけるスパン点感度変化は、トルエン: -1.4% 、エチルベンゼン: 3.4% 、 m キシレン: 3.6% 、 σ キシレン: 3.5% 、スチレン: 4.7% であった。



6.6 実証試験結果まとめ

表6-18 実証試験結果まとめ

視点	SGVA-P2 結果まとめ				
信頼性	繰返し性試験、直線性試験、干渉影響試験のいずれの試験においても、測定成分毎の ばらつきはなく、いずれの試験においても良好な性能を有していた。 干渉成分の影響については、酸素、二酸化炭素、水分ともに、ゼロ点における影響は 見られなかった。また、スパン点においても酸素、二酸化炭素の影響は 2%以下であり、水分干渉影響も 5%以下と小さかった。再現性 (ドリフト) も 2週間での変動幅は 5%以下であり、安定していた。 測定毎に表示されるクロマトグラムのベースラインも安定しており、測定精度及び安定性に優れた装置である。 室内環境レベルの濃度測定が対象であるため、ガスクロマトグラフのキャリアガスには京郷度の点を使用していることが、特度向して高速していると思われる。				
実用性	は高純度空気を使用していることが、精度向上に貢献していると思われる。 実証試験では、トルエン、エチルベンゼン、m・キシレン、のキシレン、スチレンの 5 成分を測定対象とした装置の実証試験を実施した。 実証試験を実施した装置はシリンジによる手動注入の方式であり、1回の測定が 8 分で完了する。測定対象成分及びガスクロマトグラフィーであることを考慮すると、非常に早い応答速度を有しており、作業効率の向上や、連続測定 (オプション) においては、測定周期の短縮化が実現できる。装置の制御や濃度演算は全てパソコンからコントロールする。AC 100V の供給が可能な場所であれば、装置は小型・軽量のため現場でのオンサイト測定にも使用が可能。 測定中はパソコンの画面にクロマトグラムがリアルタイムで表示されるため、計測の状況が見えてわかりやすい。 データはエクセルに CSV 形式で出力が可能で、パソコン上で取得済みデータのガスクロマトグラムの重ねがきや、検量線の表示などが出来るため、使用しやすい。				
簡便性	操作手順は一度使用してからは、簡単かつ容易である。取扱説明書(操作マニュアル)は 40 頁あり、わかりやすく記載されている。また、別刷の Technical Information もあり、原理や測定精度向上のための注意点などが記載されている。 測定は、シリンジを使用して注入する方式が標準であるが、装置にシリンジで試料の打ち込みを行うと、測定は自動で開始し、測定終了後には、パソコン上に濃度表示がされ、約1分後にスタンバイ状態となり、次の測定が可能となる。操作は非常に簡易であった。 また、装置の校正は、通常の測定画面(状態)から対話形式で簡易に実施することができるため、測定対象の濃度での校正が可能である。				
装置仕様	測定成分VOC 5 成分: トルエン、エチルベンゼン のキシレン、スチレン測定原理半導体ガスセンサを使用したガスクロマ 測定レンジ各成分 5~1000 ppb価格170 万円 (定価)重量・電源重量:約6.5 kg 電源:AC100 V 約40 外形寸法外形寸法外形寸法:W260×D435×H135 mm暖機時間暖機時間:5~60 分	トグラフィー			

VOC 等簡易測定技術分野 SGVA-P2 (センササガスクロマトグラフ) エフアイエス株式会社



7. データの品質管理、監査

実証試験の実施にあたっては、実証試験計画及び品質管理マニュアルに基づきデータの品質管理を行った。また、実証試験終了後に監査を実施し、現場にて指示値を読み取りエクセルに記入した値と、付属のパソコンに保存されたデータの値とのクロスチェックを実施すると共に、実証試験が適切に行われていたことを確認した。



〇 付録

1.用語の定義(JIS)

主な用語の定義は日本工業規格(以下 JIS)に準ずるものとする。特に、関連の深い JIS としては以下が挙げられる:

JIS B 7989 排ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) の自動計測器による測定方法

JIS K 0055 ガス分析装置校正方法通則

JIS K 0095 排ガス試料採取方法

JIS K 0211 分析化学用語(基礎部門)

JIS K 0212 分析化学用語(光学部門)

JIS K 0213 分析化学用語 (電気化学部門)

JIS K 0215 分析化学用語(分析機器部門)

JIS Z 8103 計測用語



2. 実証試験要領で使用している用語

実証試験要領中の用語の定義

田部				
用語	定義			
 実証対象技術	実証試験を行う技術に関し、実証の核となる理論や性能(本実証試験			
大麻	要領では「VOC 等簡易測定技術」)			
安 元 44	実証対象技術を機器・装置として具現化したもののうち、実証試験で			
実証対象製品	実際に使用するもの(具体的には「○○社」の「○○計測器」など)			
中 和西日	実証対象製品の性能を測るための項目(具体的には「感度」「90%応答			
実証項目	時間」など)			
	大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物 (浮遊粒			
VOC(揮発性有機化	子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で			
合物, Volatile Organic	定める物質を除く)「大気汚染防止法第二条4」の定義を基本とする。			
Compound)	ただし、VOC 取 扱事業所の実態等を考慮し、必要に応じて他の化学			
	的性質が類似した物質を追加することを妨げない。			
	対象技術分野(対象とする物質、対象とする事業所又は測定対象場所、			
VOC 等	対象とする濃度範囲 等)の拡張を意図したもので、例えば、「排ガス			
	中の VOC」「室内環境 VOC」「におい」等々を含む。			
ゼロ(ガス)	機器・装置の最小目盛値をゼロ(点)と呼び、その目盛をあわせるガ			
ゼロ校正	スをゼロガス、ゼロの目盛をあわせることを、ゼロ校正と言う。			
スパン(ガス)	機器・装置の最大目盛値をスパン(点)と呼び、その目盛をあわせる			
スパン(ガハ)	ガスをスパンガス、スパンの目盛をあわせることを、スパン校正と言			
スパン技工	う。			
	機器・装置のガス濃度に対する濃度出力の相関性(直線性)を確認す			
分割点	るために、スパンガス濃度を均等に希釈するが、この均等に希釈した			
	比率を分割点という。			
	ドリフト試験で使用している感度は、機器・装置の能力としての分解			
感度	能ではなく、濃度が同一のガスを導入した場合の機器・装置からの濃			
	度出力の変化量を意味する。			
	本実証試験で、測定対象とする試験ガスの1種。			
模擬ガス	実際に使用される現場や実証対象技術の仕様から想定される複数のガ			
	ス種を混合した試料ガス(模擬ガス)。			
	同一の実証対象製品で、ゼロ試験用ガスとスパン試験用ガスを3回以上測			
繰返し性	定し、ゼロ指示値、スパン指示値の各々の平均値を算出し、各測定値と平			
	均値との差の最大目盛値に対する百分率を求めたもの。			



用語	定義
直線性	試験用ガスの濃度を幾つかに分割し、各濃度とその指示値との相関を確認する。(分割例:ゼロガス、25%、50%、75%、100%(スパンガス))
干渉影響	試料ガス中の測定対象成分以外の共存ガスによる測定値に対する影響値。 ガスとしては水分、酸素濃度、二酸化炭素濃度等通常に大気に含まれるガ スや、測定対象成分以外の VOC ガスがある。
応答時間	測定器の指示値が、試験用ガスを導入してから最終指示値の 90%に相当 する値に達するのに要する、応答遅れ時間 (lag time) と立ち上がり時間(rise time)とを合わせた時間。
相対感度	実証対象製品において、基準となる物質(例:トルエン等)の感度を1とした合、その他の物質の感度を基準となる物質との比率で求めたもの。
再現性	同一の実証対象製品で、試験期間中にスパン試験用ガスを測定し、各々の測定値と平均値との差の最大目盛値に対する百分率を求めたもの。ドリフト試験とも言う。

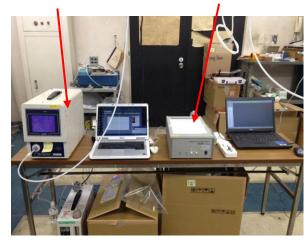


○ 資料編

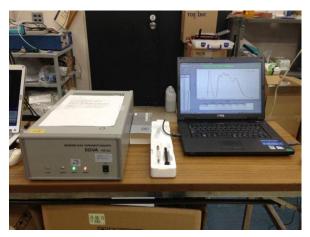
1. 実証試験場所及び装置写真

試験場所:横浜市環境科学研究所

基準機 (FID 法) 実証試験機



実証試験現場



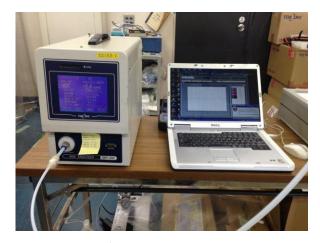
実証試験機(SGVA-P2)



ゼロガス用シリンジ



校正ガス用シリンジ 5ml (HAMILTON GASTIGHT #1005)



<u>基準器(東亜ディーケーケー: GHT-200)</u>



ガス分割器 (堀場エステック:SGD-710C)



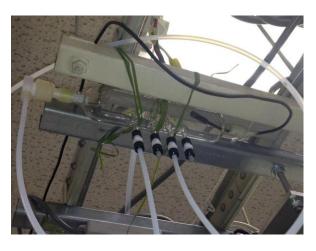
<u>マスフロー(堀場エステック: N-100、PE-D20)</u>



相対湿度計(SHINEI: TRH-10)



混合器 (パイレックス)



マニフォールド (パイレックス)



標準ガス発生装置



標準ガス発生装置全景



試験用ガス調整装置 (流量制御)



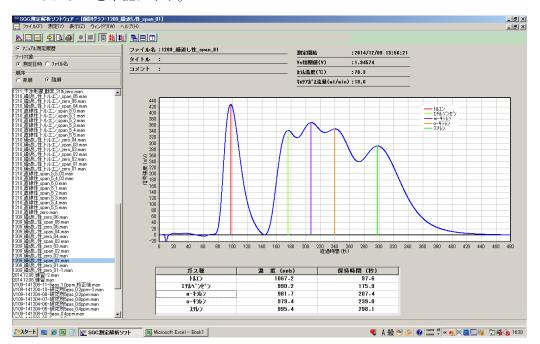
試験用ガス調整装置(加湿)



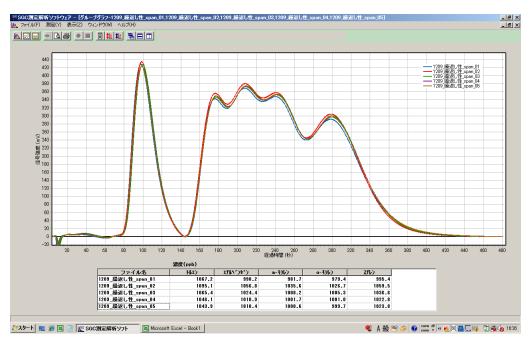
2. テクニカル資料

2.1 測定画面

測定画面にはガスクロマトグラム (リアルタイム表示)、測定濃度、ファイル名、測定条件 (カラム温度、キャリアガス流量) などが表示される。VOC 5 成分のスパンガスを導入した時のクロマトグラムを下記に示す。



2.2 繰返し性試験のクロマトグラム

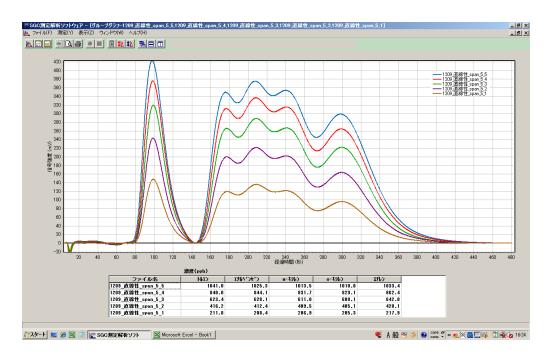


VOC 5成分ガスにおける繰返し性試験のクロマトグラムを重ねた画面を下記に示す。任意のデータを重ねあわせることが可能。



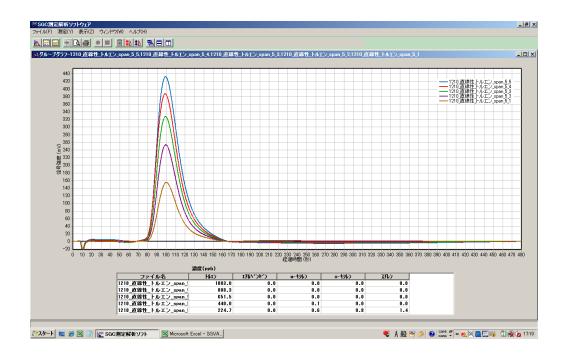
2.3 直線性試験のクロマトグラム

VOC 5成分ガスにおける直線性試験のクロマトグラムを重ねた画面を下記に示す。



トルエン単成分ガスにおける直線性試験のクロマトグラムを重ねた画面を下記に示す。

おける直線性試験のクロマトグラムを重ねた画面を下記に示す。





2.4 VOC ガスと保持時間

メーカの Technical Information より抜粋した、測定対象ガス以外の VOC 成分と保持時間の関係を、下記表に示す。

	化合物名	和名	分子量	保持時間(秒)
1	Hexane	ヘキサン	86. 18	24
2	Acetone	アセトン	58. 08	26
3	Ethanol	エタノール	46. 07	26
4	Ethyl Acetate	酢酸エチル	88. 1	32
5	Chlroform	クロロホルム	119. 38	35
6	<i>n</i> -Heptane	ヘプタン	100. 20	36
7	Benzene	ベンゼン	78. 11	44
8	Trichlroethylene	トリクロロエチレン	131. 39	49
9	1,2-Dichloroethane	1, 2-ジクロロエタン	98. 96	61
10	<i>n</i> −0ctane	n-オクタン	114. 23	67
11	<i>n</i> −Butanol	n-ブタノ ー ル	74. 12	68
12	1, 1, 1-Trichloroethane	1, 1, 1-トリクロロエタン	133. 40	75
13	4-Methyl-2-Pentanone	4-メチル-2-ペンタノン	100. 16	79
14	Toluene	トルエン	92. 14	86
15	Tetrachloroethylene	テトラクロロエチレン	165. 83	94
16	<i>n</i> -Butyl Acetate	酢酸ブチル	116. 16	104
17	<i>n</i> -Nonane	n-ノナン	128. 26	137
18	Ethylbenzene	エチルベンゼン	106. 17	158
19	Alpha-Pinene	α-ピネン	136. 23	182
20	<i>p</i> -Xylene	p-キシレン	106. 16	191
21	<i>m</i> −Xylene	<i>m</i> -キシレン	106. 16	191
22	o-Xylene	0-キシレン	106. 16	222
23	Styrene	スチレン	104. 15	292
24	<i>n</i> -Decane	n−デカン	142. 28	299
25	<i>n</i> -Undecane	<i>n</i> −ウンデカン	156. 31	728
26	<i>n</i> -Dodecane	n-ドデカン	170. 33	1020以上
27	Carbon Tetrachloride	四塩化炭素	153. 82	ピークなし



2.5 キャリアガスについて

装置に使用するキャリアガスについては、下記表のメーカ及びグレードのガスを使用。他メーカのガスを使用する場合には、同等グレードのガスを使用する。

(取扱説明書に記載されている内容)

ガスメーカー	製品名
ジャパンエアガシス	アルファガスエア
住友精化	Air 合成空気 ZERO-F または ZERO-K
高千穂化学	ゼロガス Air-R
日本酸素	Air(圧縮空気) G3 Grade 3

※ガスメーカー名は50音順



2.6 精度よい測定のために

メーカの Technical Information より抜粋した、測定精度向上のための注意事項を下記に記載する。

1) 電源投入後の初期安定化時間

電源投入直後、カラム温度およびセンサ出力が安定してREADYランプが点灯するまでに5~60分必要です。READYランプが点灯していれば問題なく測定できますが、より精度よく測定するために、できれば測定開始の1時間以上前に電源をいれてください。

2) キャリアガス流量

保持時間はキャリアガス流量に大きく依存します。保持時間が大きくずれますと測定精度が落ちたり、ピークを検出することができなくなることもあります。PC画面のキャリアガス流量が初期設定値±3 mlよりずれた場合には、流量調整を行ってください。

※初期設定値は添付またはCD-ROM内の試験成績書でご確認ください。

3) 周囲温度

エアコンの作動などにより急激に室温が変化しますとベースラインの変動が起こります。できるだけ温度変化が小さい環境でお使いください。ベースラインが大きく変動しますと、WAIT状態になります。READY状態になるのを待って測定を行ってください。

4) 周囲雰囲気

キャリアガスに大気を使用しているため、周囲雰囲気中に多量のガスが存在すると水素の測定精度が低下します。ガスが存在すると考えられる場所での測定はできるだけ避けてください。スプレー等の一過性ガスの影響はほとんどありません。

SGCは雰囲気の汚染を感知した場合にはWAIT状態になり、測定可能になったらREADY状態になります。

5) 長期間使用しなかった場合

長期間使用しなかった場合、再度ご使用される当初、若干低めの測定結果を示すことがあります。 2週間以上ご使用されなかった場合には、できれば前日に数時間以上電源を入れていただきます と、より精度よく測定できます。



2.7 測定上の注意事項 (測定対象成分及び共存ガスについて)

実際の測定においては、VOC の計測用途は多用途であり、それに伴い測定対象成分や、測定対象 濃度も多くの組み合わせが考えられる。

また、測定対象成分のみが存在する実ガスは少なく、他の VOC が共存する場合が多く、条件により、これらのガスは干渉影響を及ぼし測定精度に影響する場合がある。

このため、実際の測定における注意事項について、下記に記載したので、測定を実施する前に確認をしておく必要がある。

1) 測定成分の変更

実証評価試験は、VOCの測定成分として、トルエン、エチルベンゼン、m・キシレン、 のキシレン、 スチレンの 5 成分について実施したが、実際の測定においては、最適な測定対象成分及び測定レン ジを選択する必要がある。

実証評価試験としては実施していないが、本装置のシリーズとしては、他にアセトン、エタノール、アセトアルデヒド、イソプレンを測定成分とするモデルがある。

また、こらら以外の測定成分についても、条件によりメーカにて対応が可能な場合があるため、測 定用途に応じた最適な仕様の装置を使用して計測が実施できるように、事前に確認しておく必要があ る。

2) 共存ガス影響について

実証試験としては、一般的な室内環境雰囲気における干渉影響成分として、酸素、二酸化炭素、水分の影響については試験を実施した。実際の測定においては、測定成分以外のVOCガス等が共存する場合が多いため、正確な測定のためには、それらの影響について、使用者における事前確認あるいはメーカへの確認が必要となる。